Über das Thallium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Feit

aus Lippstadt.

Lippstadt

Buchdruckerei von E. Hegener

1888.

Referent: Prof. Dr. Jacobsen.

Herrn C. H. Epping

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0169

Über das Thallium.

Das Thallium wurde im Jahre 1861 von *Crookes*[1] entdeckt und im folgenden Jahre von *Lamy*[2] genauer untersucht. Obgleich nun seit jener Zeit besonders von *Böttger*[3], *Carstanjen*[4], *Hebberling*[5], *Strecker*[6], *Werther*[7] und *Willm*[8] ausgezeichnete Arbeiten über das Thallium geliefert worden sind, durch welche sein chemisches Verhalten fast völlig bekannt ist, so hat man sich doch über seine Stellung in der Reihe der Metalle noch nicht recht klar werden können. Das chemische Verhalten des Thalliums ist allerdings ein so auffallend merkwürdiges, dass *Dumas* es als das Schnabelthier unter den Metallen bezeichnete. In gewissen Verbindungen ähnelt es aufs äusserste den Alkalimetallen, andere stellen es dem Blei zur Seite, in wieder anderen Verbindungen lässt sich mit keiner dieser Metallgruppen eine Ähnlichkeit bestimmt erkennen. In den Lehrbüchern endlich findet man es gewöhnlich neben dem Blei abgehandelt.

Im Folgenden will ich die Verbindungen dieses so überaus interessanten Metalls einer näheren Betrachtung unterziehen und sie mit denen der Alkalimetalle, speciell Kalium, Rubidium und Cäsium, einerseits und Blei anderseits in Parallele stellen. Alsdann werde ich das Thallium

---

[1] Im Selenschlamme der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode. Chem. News 3; — Ann. Pharm. 124; — Chem. News 7 und 8; — Journ. für prakt. Chem. 92.

[2] Compt. rend. 54; — Ann. chim. phys. (4) 5; — Bull. soc. chim. (2) 11.

[3] Journ. f. prakt. Chem. 89 und 96.

[4] Journ. f. prakt. Chem. 102.

[5] Ann. Pharm. 134.

[6] Ann. Pharm. 135.

[7] Journ. f. prakt. Chem. 91, 92 und 104.

[8] Bull. soc. chim. 5; ferner (2) 2. — Ann. chim. phys. (4) 5.

mit den Metallen der Aluminiumgruppe, Aluminium, Gallium und Indium vergleichen; ich hoffe hierdurch, sowie durch Betrachtung einiger neuer Verbindungen des Thalliums, einiges zur Systematik desselben beitragen zu können. Ich bemerke gleich an dieser Stelle, dass man das Thallium im periodischen Systeme in der Aluminiumgruppe untergebracht hat, wobei man jedoch weniger das chemische als das physikalische Verhalten besonders der letzteren Metalle im Auge gehabt haben wird, da die Verbindungen des Galliums und Indiums zu der Zeit wohl noch zu wenig bekannt waren.

Bekanntlich verbindet sich das Thallium mit Sauerstoff in drei verschiedenen Verhältnissen. Zwei von den Producten sind starke Basen, welche wohl characterisirte Salze bilden. Das dritte, über welches die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, ist eine Säure, welche jedoch sehr unbeständig ist, sodass man bis heute nur das Kaliumsalz in stark alkalischer Lösung kennt. Von einer Analogie mit den Alkalimetallen und dem Blei kann indessen, wie ich gleich hier hervorheben will, nur in bezug auf die Oxydulverbindungen des Thalliums die Rede sein. Zwar ist das Metall von keinem Chemiker direct zu den Alkalimetallen gezählt worden, auch behauptet wohl niemand, dass es mit dem Blei eine Gruppe bilde; dennoch hielt ich es nicht für überflüssig, es diesen Metallen noch einmal gegenüberzustellen, da mir das chemische Verhalten des Thalliums es von den genannten Metallen doch wohl weiter zu entfernen scheint, als man bisher anzunehmen geneigt war.

Thallium und Kalium, Rubidium, Cäsium.

Das Thallium läuft an der Luft schnell an; es bildet sich auf dem Metall eine Oxydschicht, welche sich beim Eintauchen in Wasser leicht löst, sodass das blanke Metall wieder zum Vorschein kommt. In fein vertheiltem Zustande, wie es durch Zink aus den Lösungen seiner Salze abgeschieden wird, oxydirt es sich nach *Böttger* an feuchter

Luft vollständig. Das gebildete Oxydul löst sich leicht in Wasser zu einer ätzenden Flüssigkeit, aus welcher sich das Thallohydrat krystallisirt erhalten lässt. Letzteres verhält sich genau wie ein Alkali, es ist wie diese in Weingeist löslich, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und fällt aus den Lösungen der Schwermetallsalze die entsprechenden Oxydhydrate.

Wie Kalium, Rubidium und Cäsium bildet das Thallium ein in Wasser lösliches Sulfat und ein sehr leicht lösliches Bisulfat[1]. Dieselben sind wahrscheinlich, wie wohl alle Oxydulsalze des Thalliums, isomorph mit den Kaliumsalzen[2]. Das Sulfat verbindet sich mit Aluminiumsulfat, Ferrisulfat und Chromsulfat zu Doppelsalzen, welche in regulären Octaedern resp. Würfeloctaedern und zwar mit 24 Molekülen Wasser krystallisiren, also als Alaune zu betrachten sind. Ebenso vereinigt es sich mit Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Nickelsulfat zu Doppelsalzen, welche sämmtlich wie die Kaliumverbindungen monoklin und zwar mit 6 Molekülen Wasser krystallisiren.

Thalliumcarbonat ist in Wasser löslich und entsteht analog dem Kaliumsalze beim Liegen des Metalls an feuchter, kohlensäurehaltiger Luft. Nach *Carstanjen*[3] existirt auch ein saures Salz. Die Phosphate des Thalliums sind grösstentheils in Wasser lösliche, den Kaliumsalzen isomorph krystallisirende Salze. Thalliumchlorür bildet mit Platinchlorid ein den Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen entsprechendes Doppelsalz.

Man könnte so noch eine ganze Anzahl von Eigenschaften des Thalliums anführen, welche es als ein Alkalimetall erscheinen lassen; ich begnüge mich mit den angeführten wichtigeren, und möchte nun einige Eigenthümlichkeiten besprechen, welche die Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen, wie ich glaube, beträchtlich vermindern.

---

[1] *Oettinger,* On the combinations of Thallium. Berlin 1864.
[2] *Pasteur,* Ann. chim. phys. (3) 67, 408.
[3] Journ. f. prakt. Chemie, 102.

Am meisten in die Augen fallend ist die Leichtigkeit, mit welcher die Alkalimetalle schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzen, eine Eigenschaft, welche dem Thallium völlig abgeht. Auch ist das letztere ein so wenig electropositives Metall, dass es selbst durch Zink aus seinen Salzlösungen in metallischem Zustande gefällt wird.

Ein recht abweichendes Verhalten zeigt das Thallium den Metallen Kalium, Rubidium und Cäsium gegenüber in bezug auf die Löslichkeit seiner Salze. *Godeffroy*[1] hat bereits darauf hingewiesen, dass beinahe sämmtliche einfachen Salze des Rubidiums und Cäsiums leichter löslich sind, als die des Kaliums. Ebenso ist es in die Augen fallend, dass bei den Doppelsalzen dieser Metalle gerade das Umgekehrte stattfindet. Man kann also sagen: Bei den Alkalimetallen der Kaliumgruppe nimmt die Löslichkeit der einfachen Salze mit steigendem Atomgewichte zu, die Löslichkeit der Doppelsalze mit steigendem Atomgewichte ab. Es ist dies ein Satz, welcher sich mit dem von *Lothar Meyer* und *Mendelejeff* begründeten Gesetze über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von der Grösse des Atomgewichtes wohl vereinbaren lässt. Wollte man das Thallium zu den Alkalimetallen[2] rechnen, so müsste der angeführte Satz auch für dieses Metall wenigstens annähernd Gültigkeit haben. Da nun das Thallium das Atomgewicht 203,6, also das höchste von den genannten Metallen besitzt, so müssten seine einfachen Salze leichter, seine Doppelsalze schwerer löslich sein als die des Cäsiums, welches nach ihm das höchste Atomgewicht hat. Es ist jedoch, wie aus folgenden Ausführungen hervorgehen dürfte, gerade das Entgegengesetzte der Fall.

Das Thalliumoxydulhydrat lässt sich nach *Lamy* und *Willm* leicht krystallisirt erhalten; die entsprechenden Verbindungen des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums sind

[1] Ber. d. chem. Ges. 1876, 1365.

[2] Natürlich können die Elemente Lithium und Natrium hier nicht in Betracht gezogen werden, da deren Verhalten ein zu abweichendes ist.

dagegen äusserst zerfliesslich. Thalliumsulfat ist schwerer löslich als Kaliumsulfat, Rubidiumsulfat weit leichter und Cäsiumsulfat noch löslicher als das letztere. Thalliumthiosulfat ist nach *Crookes*[1] ein weisser, sehr schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag; das Kaliumsalz ist leicht löslich. Die Carbonate von Kalium, Rubidium und Cäsium sind äusserst zerfliesslich, Thalliumcarbonat erfordert bei gewöhnlicher Temperatur fast 20 Theile Wasser zur Lösung. Thalliumchlorat ist schwerer löslich als das Kaliumsalz, leichter als Rubidium- und Cäsiumchlorat. Die Perchlorate verhalten sich umgekehrt, indem nämlich bei ihnen das Löslichkeitsvermögen analog den Doppelsalzen mit wachsendem Atomgewichte abnimmt. Dementsprechend müsste das Thalliumsalz fast unlöslich sein, es ist aber noch leichter löslich als das Kaliumsalz.

Die Halogenverbindungen, welche sich an dieser Stelle sehr gut abhandeln liessen, mögen wegen ihrer Ähnlichkeit mit denen des Bleies bei diesem Metalle besprochen werden.

Unter den Doppelsalzen ist es nur das Thalliumplatinchlorid, welches, wie *Crookes* gezeigt hat, noch schwerer löslich ist als das Cäsiumsalz. Diese Eigenschaft würde dem oben angeführten Satze nicht entgegenstehen; doch erklärt sie sich vielleicht durch die Schwerlöslichkeit des Thalliumchlorürs. Alle übrigen Doppelsalze verhalten sich anders. Die Löslichkeit des Rubidiumalauns, noch mehr die des Cäsiumalauns ist weit geringer als die des an und für sich schon in kaltem Wasser relativ schwer löslichen Kaliumalauns. Der Thalliumalaun ist dagegen weit leichter löslich als der Kaliumalaun. Ebenso verhalten sich die Verbindungen des Kaliumsulfats und Thalliumsulfats mit Magnesiumsulfat. Kieselfluorkalium ist so schwer löslich, dass man es in der Gewichtsanalyse zur Bestimmung des Kaliums benutzt, während Kieselfluorthallium in leicht löslichen Octaedern krystallisirt.[2]

[1] Siehe auch *Hebberling*, Ann. Pharm. 134, 11.

[2] *Kuhlmann*, Compt. rend. 58, 1027.

Noch eine Eigenschaft des Thalliums ist hervorzuheben, welche es mit dem Kalium gemein hat. Kaliumjodid vereinigt sich mit 2 Atomen Jod zu Kaliumtrijodid, welches sich krystallisirt erhalten lässt, jedoch sehr zersetzlich ist. Brom ist in einer Lösung von Kaliumbromid so auffallend löslich, dass man in der Lösung wohl ein Kaliumtribromid anzunehmen berechtigt ist. Beim Kaliumchlorid liegen keine Anzeichen für die Existenz einer derartigen Verbindung vor. Das Thallium bildet diese drei Verbindungen relativ leicht, sie sind krystallisirt zu erhalten, indessen ist hier das Chlorid die beständigste Verbindung. Sie gehören aber in die der Oxydreihe des Thalliums, dürften also hier eigentlich nicht in Betracht gezogen werden können. Man könnte indessen geneigt sein, das Thallium infolge dieses übereinstimmenden Verhaltens für ein Alkalimetall zu halten, welches die Fähigkeit, Salze einer höheren Oxydationsstufe zu bilden, weit mehr besitze, als das Kalium. Dann aber müsste das Bestreben bei den Metallen Rubidium und Cäsium, insbesondere bei letzterem, weit mehr ausgeprägt sein, als beim Kalium. Von beiden Metallen sind jedoch derartige Verbindungen gar nicht bekannt.

Diese Thatsachen scheinen mir zu genügen, um das Thallium als den Alkalimetallen ziemlich entfernt stehend zu bezeichnen.

Thallium und Blei.

Gewisse Eigenschaften des Thalliums und seiner Verbindungen verleihen ihm einen Character, welcher dem des Bleies fast ebenso ähnlich erscheint, als es die oben angeführten den Alkalimetallen zur Seite stellen; ganz besonders tritt dies in dem physikalischen Verhalten beider Metalle zu Tage. Unter diesen sind es die Farbe und das hohe specifische Gewicht, welche sie kaum von einander unterscheiden lassen. Dazu kommt ihre Weichheit, Leichtflüssigkeit, die Dehnbarkeit, sowie der geringe Widerstand,

den beide beim Zerreissen entgegenzusetzen vermögen. Diese Eigenschaften bestätigen die Richtigkeit des Gesetzes von der Periodicität der Elemente recht gut. Im periodischen Systeme steht nämlich das Thallium in einer Horizontalreihe unmittelbar vor dem Blei, da es das nächst geringere Atomgewicht hat. Sehr anschaulich wird die Ähnlichkeit der beiden Metalle in ihrem physikalischen Verhalten durch eine graphische Darstellung *Lothar Meyer*'s[1] über die Abhängigkeit des Atomvolumens vom Atomgewichte erklärt.

Betreffs des chemischen Verhaltens lässt sich von einer derartig grossen Übereinstimmung der Eigenschaften von Thallium und Blei nicht reden, obgleich eine gewisse Ähnlichkeit auf der Hand liegt. Nach *L. Meyer* haben ähnliche Elemente oft gleiche oder nahezu gleiche Atomvolumina, während in anderen Gruppen ähnlicher Elemente das Atomvolumen mit wachsendem Atomgewichte zunimmt. Nun steht das Thallium im periodischen Systeme neben dem Blei und ist sein Atomvolumen fast ebenso gross wie das des Bleies. In der Vertikalreihe steht das Thallium unter Aluminium, Gallium und Indium (der Nebengruppe III). In dieser Reihe findet das andere statt; es nimmt nämlich das Atomvolumen mit wachsendem Atomgewichte zu. Hierdurch erklärt sich wohl die immerhin auch in chemischer Beziehung beträchtliche Ähnlichkeit des Thalliums mit dem Blei einerseits, mit Aluminium, Gallium und Indium, wie weiter unten besprochen werden soll, anderseits.

Blei sowohl wie Thallium lassen sich aus den Lösungen ihrer Salze durch Zink regulinisch niederschlagen, beide sind schwierig löslich in Salzsäure, leicht in verdünnter Salpetersäure, jedoch nicht in concentrirter, da die gebildeten Nitrate in Salpetersäure unlöslich sind. An der Luft bedecken sich beide Metalle mit einer dünnen Schicht

[1] Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte. Ann. Pharm. 1870, 7. Supplementband.

[2] Moderne Theorien der Chemie.

von Carbonat, welche das darunterliegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Die Oxyde, noch leichter die Oxydhydrate, ziehen Kohlensäure aus der Luft an.

Die Chloride sind weisse, in Wasser schwer lösliche Niederschläge; sie lösen sich noch weniger in salzsäurehaltigem Wasser, etwas leichter in heisser, concentrirter Salzsäure, aus welcher Lösung sie beim Erkalten krystallisirt erhalten werden. Ähnlich verhalten sich die Bromide, nur ist das Thallobromid schwach gelblich gefärbt. Die Jodide zeichnen sich durch ihre schön gelbe Farbe aus, doch ist das Bleijodid in Wasser, besonders in heissem, ziemlich löslich, während das Thallojodid so unlöslich ist, dass man das Thallium am besten in dieser Form zur quantitativen Bestimmung abscheidet. Behandelt man Chlorblei, in Salzsäure suspendirt, mit Chlor, so löst es sich in beträchtlicher Menge zu einer rothen Flüssigkeit, welche wahrscheinlich ein Tetrachlorid enthält; Thallochlorid, ebenso das Bromid und Jodid bilden auf diese Weise behandelt leicht Lösungen von Trihaloiden, welche sämmtlich in fester Form bekannt sind.

Die Thiosulfate beider Metalle sind in Wasser unlösliche Niederschläge. Lösungen der Thalliumoxydulsalze geben mit Kaliumchromat versetzt wie die Bleilösungen einen schön gelben Niederschlag von normalem Chromat; auch die Dichromate beider Metalle sind bekannt. Schwefelthallium ist ein dem Schwefelblei sehr ähnlicher schwarzer Niederschlag.

Fassen wir nun die Punkte ins Auge, in denen sich das Thallium vom Blei unterscheidet. Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dass hierher alle die Eigenschaften des Thalliums gehören, welche oben als den Alkalimetallen ähnlich angeführt wurden. Alsdann ist gleich hervorzuheben, dass das Blei zweiwerthig ist, während das Thallium in allen hierher gehörigen Verbindungen entschieden einwerthig ist. Das Bleioxyd spielt den starken Basen gegenüber (wozu übrigens auch das Thalliumoxydul zu rechnen

wäre) die Rolle einer schwachen Säure, eine Eigenschaft, die dem Thalliumoxydul völlig abgeht. Bleifluorid ist ein weisser, unlöslicher Niederschlag, während Thallofluorid leicht lösliche, reguläre Krystalle bildet.[1] Eine grosse Verschiedenheit zeigen beide Metalle in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure. Blei wird von verdünnter Schwefelsäure kaum, von concentrirter wenig angegriffen, weil das gebildete Sulfat ein in Wasser und Säuren fast unlöslicher Körper ist; Thallium dagegen löst sich relativ leicht in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung des ziemlich leicht löslichen, in schönen glasglänzenden Nadeln krystallisirenden Thallosulfats.

Bekanntlich kann man die Schwermetalle durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff in saurer Lösung in zwei scharf gesonderte Gruppen theilen. In dieser Beziehung steht nun das Thallium in der Nähe des Zinks; es wird aus sauren Lösungen nicht, wohl aber aus alkalischen und essigsauren Lösungen gefällt, während Blei selbst in ziemlich stark sauren Lösungen völlig niedergeschlagen wird.

Frappant ist ferner die Neigung der Bleiverbindungen, basische Salze zu bilden, wie z. B. die Halogenverbindungen, das Nitrat, Carbonat, Chromat, Acetat etc. Derartige Thalloverbindungen sind nicht bekannt.

Endlich krystallisiren die Bleiverbindungen, selbst diejenigen, welche in ihren Eigenschaften mit denen des Thalliums übereinstimmen, in anderen Krystallsystemen als die des Thalliums; z. B. krystallisirt Bleichlorid aus heisser salzsaurer Lösung rhombisch, Thallochlorid unter denselben Umständen regulär.[2]

Aus diesem so differenten Verhalten der beiden Metalle geht, glaube ich, zur Genüge hervor, dass das Thallium nicht mit dem Blei in eine Gruppe gestellt werden darf.

---

[1] *Buchner,* Wiener Akad. Ber. 52, (2) 644.

[2] *Hebberling,* Ann. Pharm. 134, 11.

Thallium und Aluminium, Gallium, Indium.

Wie schon oben bemerkt, hat man das Thallium im periodischen Systeme in die Aluminiumgruppe gestellt, obgleich man sich damals über die Constitution einiger Verbindungen dieser Metalle, z. B. die der Chloride, noch nicht völlig klar war; nach der Grösse des Atomgewichtes, sowie nach der physikalischen Ähnlichkeit mit Gallium und Indium war ja diese Stelle die wahrscheinlich richtige. Ich glaube nicht, dass bis jetzt von einem Chemiker eine Vergleichung der Thalliverbindungen mit denen des Aluminiums, Galliums und Indiums durchgeführt worden ist. Es ist dies auch nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, dass einmal die Verbindungen des Galliums und Indiums der schweren Zugänglichkeit des Materials halber wenig bekannt sind, anderseits aber die Salze des Thalliumoxyds wegen ihrer Unbeständigkeit weniger genau untersucht werden konnten. Es lag daher viel näher, das Thallium den Metallen anzureihen, denen es in seinen Oxydulverbindungen ähnelt, die bekanntlich äusserst beständig und deshalb genauer untersucht worden sind. Im Folgenden habe ich die Eigenschaften des Thalliums mit denen des Aluminiums, Galliums und Indiums in Parallele gestellt.

Nach *Lothar Meyer* (a. a. O.) stehen fast alle Eigenschaften der Elemente in nahem Zusammenhange mit dem Atomgewichte; es tritt dies im allgemeinen am deutlichsten hervor, wenn man statt der Atomgewichte selber die Atomvolumina zur Darstellung bringt. In der Aluminiumgruppe wächst das Atomvolumen mit wachsendem Atomgewichte. Demgemäss verhalten sich auch die vier Metalle in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist. Specifisches Gewicht, Atomvolumen, Schmelzpunkt und Atomwärme wachsen, die specifische Wärme nimmt ab mit steigendem Atomgewichte:

Symbol	Atom-gewicht	Specif. Gewicht	Atom-volumen	Schmelz-punkt	Specif. Wärme	Atom-wärme	Electro-chemisches Verhalten
Al	27,3	2,56	10,56	7—800°	0,2143	5,5	positiv
Ga	69,9	5,95	11,75	30,2°	0,079	5,5	positiv
In	113,4	7,42	15,28	176°	0,057	6,4	positiv
?	? 158	—	—	—	—	—	—
Tl	203,6	11,86	17,26	290°	0,0336	6,8	positiv

Diese Zahlen sprechen deutlich für die Verwandtschaft der vier Metalle; abweichend ist nur der hohe Schmelzpunkt des Aluminiums, doch finden wir eine völlige Übereinstimmung in keiner Gruppe des periodischen Systems. Hierzu kommt noch ihre Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit. Gallium, Indium und Thallium sind so weich, dass man sie mit dem Messer schneiden kann; infolgedessen geben sie auf Papier einen Strich, eine Eigenschaft, die übrigens auch das Blei hat.

Betrachten wir nun das chemische Verhalten der genannten Metalle. Was die Werthigkeit anbelangt, so sind alle vier Metalle in ihrer höheren Oxydationsstufe dreiwerthig. In bezug auf das Aluminium ist dies erst neuerdings wahrscheinlich gemacht worden, da die Dampfdichte des Aluminiumchlorids bei sehr hoher Temperatur der Formel $AlCl_3$ entspricht.[1] Von den Cloriden des Galliums und Indiums ist dasselbe schon länger bekannt.[2] Vom Thalliumchlorid lässt sich eine Dampfdichtebestimmung leider nicht ausführen, da dasselbe schon bei relativ niedriger Temperatur Chlor abgiebt; es liegt jedoch durchaus kein Grund vor, das Metall als vierwerthig zu bezeichnen.

Das Wasser zersetzen die vier Metalle bei gewöhnlicher Temperatur nicht; Aluminium in fein vertheiltem Zustande bei Siedhitze, Gallium und Indium nicht, doch vielleicht bei höherer Temperatur; Thallium zersetzt das

[1] *V. Meyer,* Ber. d. chem. Ges. 1888.

[2] *V. Meyer* und *C. Meyer,* Ber. d. chem. Ges. 1879, 612.

Wasser nach *Crookes* erst bei Rothgluht. Verdünnte Säuren lösen die Metalle leicht auf und zwar das Thallium wegen der leichten Reducirbarkeit seiner Oxydverbindungen zu Oxydulsalz; nur beim Auflösen in Salpetersäure entsteht gleichzeitig Oxydsalz.

Mit Ausnahme des ersten Metalls der Gruppe, des Aluminiums, existiren von allen niedere Oxydationsstufen, und zwar nimmt die Neigung, niedere Oxydationsstufen zu bilden, mit steigendem Atomgewichte zu. Vom Gallium und Indium sind diese Verbindungen wenig gekannt, da ihre Salze sich leicht höher oxydiren; wahrscheinlich sind die Metalle in diesen Verbindungen zweiwerthig. Vom Thallium kennt man mehr die Oxydulsalze und zwar ist in ihnen, wie bereits gesagt, das Metall einwerthig. Dieser grosse Sprung im Verhalten vom Indium zum Thallium erklärt sich, wenn man bedenkt, dass nach dem periodischen Systeme zwischen diesen beiden Metallen, wie ich es in der Tabelle angedeutet habe, noch ein Element fehlt, welches vielleicht den Übergang vermitteln würde. Aus der Differenz der Atomgewichte ist dies ebenfalls wahrscheinlich. Zwischen den Atomgewichtszahlen des Galliums und Indiums herrscht eine Differenz von 43,5. Zwischen Indium und Thallium ist dieselbe etwas mehr als doppelt so gross, nämlich 90,2. Es scheinen demnach auch diese Differenzen in der Aluminiumgruppe sich mit dem Atomgewichte zu vergrössern; denn zwischen Aluminium und Gallium ist die Differenz 42,3, also etwas kleiner als zwischen Gallium und Indium. Dem noch nicht bekannten Elemente würde wohl das Atomgewicht 158 zukommen und ein specifisches Gewicht von 9,5 bis 10,0. In seinen Oxydulverbindungen dürfte es entweder einwerthig sein, die Verbindungen wären dann aber nicht so beständig wie die des Thalliums[1], oder zweiwerthig; in letzterem Falle wären

[1] Neuerdings haben *Nilson* und *Petterson* (Compt. rend. 1888, 107, 500) ein dem Thalliumchlorür entsprechendes Indiumchlorür InCl dargestellt.

die Verbindungen leichter zu erhalten als die des Indiumoxyduls. Die Oxydverbindungen würden in ihren Eigenschaften zwischen denen des Indiums und Thalliums stehen. Die Wahrscheinlichkeit der Existenz eines zwischenliegenden Metalls ist im Folgenden natürlich stets zu berücksichtigen.

Bei der Betrachtung des Verhaltens der Oxydverbindungen gegen Reagentien finden sich grosse Übereinstimmungen, d. h. es nimmt die Intensität der Einwirkung der Reagentien mit steigendem Atomgewichte zu oder ab.

Kali und Natron erzeugen in den Lösungen der Aluminium- und Galliumsalze einen weissen, voluminösen, im Überschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Indium verhält sich ebenso, doch fällt der Niederschlag aus der Lösung in überschüssiger Kalilauge nach einiger Zeit, schneller beim Kochen, wieder aus. Thalliumoxydhydrat ist ein brauner, voluminöser, im Übermafse unlöslicher Niederschlag.

Ammoniak fällt ebenfalls alle vier Metalle; die Niederschläge sind sämmtlich im Überschusse unlöslich. Bemerkenswerth ist, dass Weinsäure die Fällung des Aluminiums und Indiums durch fixe Alkalien, sowie durch Ammoniak verhindert. Gallium verhält sich möglicherweise ebenso, doch liegt hierüber keine Angabe vor. Nach *Willm* verhindert Weinsäure die Fällung der Thallisalze durch Ammoniak, nicht die durch fixe Alkalien. Da mir letzteres unwahrscheinlich erschien, habe ich die Versuche angestellt und meine Vermuthung bestätigt gefunden, wonach das Thallium sich in dieser Beziehung dem Aluminium und Indium ganz analog verhält.

Natriumcarbonat fällt alle vier Metalle und zwar das Indium als Carbonat, die übrigen als Oxydhydrate. Ammoniumcarbonat löst den in Indiumsalzen erzeugten Niederschlag im Überschusse auf. Beim Thallium habe ich dasselbe gefunden; beide Niederschläge scheiden sich beim Kochen der Lösung wieder ab.

Schwefelwasserstoff wirkt auf Aluminium- und Galliumsalze nicht ein. Indium wird in stark saurer Lösung nicht, wohl aber in verdünnter, schwach saurer Lösung theilweise, in essigsaurer völlig niedergeschlagen. Thallium wird ebenfalls in saurer Lösung nicht gefällt, in essigsaurer fällt wegen der reducirenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs ein Gemenge von Thallosulfid und Schwefel. Schwefelammonium fällt aus Aluminiumsalzen das Oxydhydrat, Galliumsalze werden bei Abwesenheit von Zink nicht gefällt, aus Indiumsalzen fällt ein weisser Niederschlag, wahrscheinlich ein Sulfhydrat, aus Thallisalzen wieder ein Gemisch von Thallosulfid und Schwefel.

Natriumacetat fällt aus den neutralen Lösungen des Aluminiums, Galliums und Indiums, besonders bei Siedhitze, basische Salze. Aus der neutralen Lösung eines Thallisalzes, wie man sie z. B. durch Behandeln von in Wasser suspendirtem Thalliumchlorür mit Chlor erhält, fällt Natriumacetat, wie ich mich überzeugt habe, in der Siedhitze ebenfalls das Thallium. Der Niederschlag war frei von Essigsäure und Chlor, also Thalliumoxydhydrat; übrigens ist die Fällung nicht vollständig, da die frei werdende Essigsäure einen Teil des Thalliums in Lösung hält. Zink fällt Aluminium nicht, scheidet aber Indium und Thallium als Metalle aus der Lösung ab.

Bezüglich der Salze lässt sich ebenfalls eine grosse Analogie der Eigenschaften erkennen; natürlich muss man hier wieder die grössere Unbeständigkeit der Thallisalze berücksichtigen. Infolge dieser Eigenschaft existiren sie mit Ausnahme der Halogenverbindungen in Lösung nur bei Gegenwart einer der Concentration entsprechenden Menge von Säure, durch einen grösseren Zusatz von Wasser werden sie zersetzt, indem sich Oxydhydrat abscheidet. Die unlöslichen Salze zersetzen sich fast alle beim Zusammenbringen mit Wasser sofort. Die Halogenverbindungen geben schon bei wenig erhöhter Temperatur einen Theil des Halogens ab. Die übrigen Salze werden auf Zusatz

von reducirenden Substanzen, wie z. B. von schwefliger Säure, Oxalsäure, Eisenoxydulsalzen, sofort oder beim Erwärmen zu Oxydulsalzen reducirt.

Das Verhalten der Salze der drei anderen Metalle ist insofern dem der Thallisalze entsprechend, als erstere mit geringerem Atomgewichte beständiger werden. Da die niedere Oxydationsstufe beim Gallium und Indium nicht wie beim Thallium die beständigere ist, so wirken reducirende Substanzen nicht oder nur wenig auf sie ein; es existirt z. B. ein Indiumsulfit. Infolge dieser grösseren Beständigkeit werden sie auch von Wasser nicht so leicht zersetzt. Indessen lässt sich doch nicht leugnen, dass ein Übergang vom Aluminium zum Thallium stattfindet. Das erstere Metall bildet, wenn auch nicht sehr leicht, basische Salze; die Gallium- und Indiumsalze zeigen dieses Bestreben in weit höherem Mafse; sie werden nämlich theils schon durch gelindes Erhitzen, theils durch Kochen ihrer wässrigen Lösung eines Theiles der Säure beraubt und bilden basische Salze. Es ist daher ganz erklärlich, dass bei den Thallisalzen dieser Character noch weit mehr ausgeprägt ist, sodass dieselben die Säure vollständig verlieren und die Basis selber abscheiden.

Eine recht bemerkenswerthe Eigenschaft noch haben alle vier Elemente gemein; es ist dies die ungemein grosse Löslichkeit einiger ihrer Salze in Weingeist. Am meisten überrascht diese Eigenschaft bei den Sulfaten. Die Sulfate fast aller Metalle sind in Alkohol unlöslich, ausgenommen sind wohl nur die des Aluminiums, Galliums und Indiums. Ich vermuthete, dass beim Thallium dasselbe stattfinden würde. Als ich, um dieses festzustellen, eine concentrirte saure Lösung von Thallisulfat mit absolutem Alkohol versetzte, entstand erst bei einem sehr grossen Überschusse des letzteren eine geringe Trübung. Ferner wurde abgepresstes Thallisulfat mit absolutem Alkohol, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt waren, um eine Ausscheidung von Thalliumoxydhydrat zu verhindern, einige Zeit lang

geschüttelt, zuletzt bis zum Sieden erhitzt[1] und filtrirt. Das klare Filtrat enthielt grosse Mengen von Thallisulfat gelöst. Thallichlorid ist noch weit leichter löslich in Alkohol.

Wie die drei ersten Elemente der Gruppe zeigt auch das Thallium grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen. Von allen sind Doppelsalze der Chloride und Sulfate mit den entsprechenden Salzen der Alkalimetalle dargestellt worden. Sehr characteristisch ist bei Aluminium, Gallium und Indium die Existenz von Alaunen, deren Typus der gewöhnliche Ammoniumalaun ist. Die Alaune, in denen die Base R_2O durch $(NH_4)_2O$ ersetzt ist, sind von den drei ersteren Metallen gut gekannt; dass der betreffende Thallialaun, welcher also die Formel

$$(NH_4)_2O,\ Tl_2(SO_4)_3 + 24H_2O$$

haben würde, nicht erhalten worden ist, scheint mir ziemlich begreiflich. Ich habe auf verschiedene Weise versucht, die Verbindung zu erhalten, es ist mir dies jedoch, wie ich weiter unten ausführen werde, nicht gelungen. Bekanntlich ist der Thonerdealaun sehr beständig und wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht in ausgezeichneten Octaedern zu erhalten. Über die Löslichkeit des Galliumalauns konnte ich keine Angabe finden, wohl aber, dass seine verdünnte wässrige Lösung sich sehr leicht schon beim Kochen unter Bildung eines basischen Salzes zersetzt. Der Indiumalaun löst sich bei 16° in $^1/_2$ Theil Wasser, bei 30° schon in $^1/_4$ Theil. Er schmilzt bei 36° unter Abscheidung eines wasserfreien Doppelsalzes. Ich glaube hieraus schliessen zu dürfen, dass der Thalliumalaun schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wasserfreies Doppelsalz abscheiden würde; ich habe deshalb auch unter allen Umständen das letztere Salz erhalten, welches sich in der Wärme wie in der Kälte leicht bildet.

Um meine bisherigen Ausführungen durch weitere

[1] Übrigens werden die Thallisalze durch Kochen mit Alkohol nicht reducirt.

[2] *Rössler,* Journal für praktische Chemie (2) 7, 14.

Belege zu begründen, habe ich versucht, einige neue Thalliumverbindungen darzustellen und einige schon bekannte auf ihr Verhalten den besprochenen Metallen gegenüber zu untersuchen.

Thalloverbindungen.

Thallostannichlorid: *Godeffroy*[1] benutzt die Unlöslichkeit des Doppelsalzes von Cäsiumchlorid und Stannichlorid in concentrirter Salzsäure zur Trennnung des Cäsiums vom Rubidium. Die Rubidiumverbindung ist leichter, die Kaliumverbindung sehr leicht löslich. Versetzt man eine Lösung von Thallochlorid in concentrirter heisser Salzsäure mit einer solchen von Zinnchlorid, so entsteht kein Niederschlag und auch nach dem Erkalten scheidet sich nichts aus; das betreffende Doppelsalz ist also, wenn es überhaupt existirt, leicht löslich.

Thallohydrotartrat $TlHC_4H_4O_6$: Weinsäure scheidet wie beim Kalium aus der concentrirten Lösung eines Thallosalzes nach einiger Zeit, schneller beim Schütteln, einen krystallinischen Niederschlag ab, der unter dem Mikroskope von dem in Kaliumsalzen erzeugten Niederschlage nicht zu unterscheiden ist. Er bildet kleine, an beiden Enden zugespitzte Prismen. In heissem Wasser ist derselbe ziemlich leicht löslich, sehr schwer in kaltem. Bei 15° lösen 100 Theile Wasser etwa 0,8 Theile des Salzes.

Zur Analyse wurde die Verbindung in heissem Wasser gelöst, die freie Säure durch Natronlauge abgestumpft, mit Essigsäure angesäuert und das Thallium mit Jodkalium als Jodür ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf gewogenem Filter bei 110 bis 120° getrocknet.

0,5196 gr des Salzes ergaben 0,4725 gr TlJ oder
0,2912 gr Tl = 56,04 pCt.,
0,5311 gr ergaben 0,4830 gr TlJ oder
0,2977 gr Tl = 56,06 pCt.

Für $TlHC_4H_4O_6$ berechnen sich 57,78 pCt. Tl.

[1] Ber. d. chem. Ges. 1874, 241.

Nach den weiter oben ausgeführten Erörterungen müsste das Zinnchloriddoppelsalz in concentrirter Salzsäure unlöslich sein. Ferner müsste das saure weinsaure Salz weit leichter löslich sein als das Kaliumsalz. Das letztere ist allerdings etwas schwerer löslich, da 100 Theile Wasser bei 15° gegen 0,5 Theile aufnehmen. Indessen sind die entsprechenden Salze des Rubidiums und Cäsiums sehr viel leichter löslich und zwar das letztere am leichtesten. Es stände demnach zu erwarten, dass das Thalliumsalz noch leichter löslich wäre als das Cäsiumsalz. Auch diese Daten entfernen das Thallium von den Alkalimetallen.

Thallochromate: Thallodichromat wird nach *Crookes* durch Fällung der Lösung eines Thallosalzes mit Kaliumdichromat als orangegelber Niederschlag erhalten. Nach *Willm* und *Carstanjen* bildet er ein rothes, unlösliches Krystallpulver. Ich erhielt durch Fällen einer stark sauren Lösung von Thallosulfat mit normalem Kaliumchromat dasselbe Salz als orangegelben Niederschlag, welcher sich beim Kochen in der Flüssigkeit zinnoberroth färbt. Das Salz ist jedoch nicht unlöslich in Wasser. Zwar löst es sich sehr wenig in der Kälte, wohl aber beim Kochen in beträchtlicher Menge. Ich versuchte deshalb, die Verbindung krystallisirt zu erhalten. Zu dem Zwecke wurde der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen bis alle löslichen Salze entfernt waren, alsdann in kochendem Wasser gelöst. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten das Salz in hübschen, zinnoberrothen Täfelchen aus, welche unter dem Mikroskope betrachtet den Krystallen des Kaliumdichromates so ähnlich sahen, dass ich sie analog den anderen Thallosalzen wohl als isomorph mit dem Kaliumsalze betrachten darf. Die stark gelb gefärbte Mutterlauge wurde eingedampft, bis sich Kryställchen auszuscheiden begannen. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse erwies sich nicht als homogen. Neben den erwähnten rothen Krystallen hatten sich sechsseitige Tafeln von hellgelber Farbe ausgeschieden, welche ich für das normale

Salz halte[1], zumal da dieses Gemisch bei der Analyse einen grösseren Thalliumgehalt zeigte, als das rothe Salz. Einzelne Krystalle waren vierseitige Säulen von der Form des Kaliumsulfates, welches ja mit dem Chromate isomorph ist. Die Mutterlauge gab bei weiterem Eindampfen noch mehrere Male dieses Gemisch von rothen und gelben Krystallen.

Analyse des rothen Salzes:

0,5405 gr gaben 0,5690 gr TlJ oder 0,3644 gr Tl_2O = 67,42 pCt.,

0,375 gr gaben 0,394 gr TlJ oder 0,2524 gr = 67,31 pCt. Tl_2O.

Berechnet für $Tl_2Cr_2O_7$		gefunden I.	II.
Tl_2O	67,84	67,42	67,31
CrO_3	32,16	—	—

Eine Analyse des Gemisches ergab einen Thalliumoxydulgehalt von 69,6 pCt.

Die Thallochromate werden gewöhnlich zu den Verbindungen gezählt, in welchen das Thallium dem Blei gleicht. Die Ähnlichkeit bezieht sich aber wohl nur auf die Farbe und die Schwerlöslichkeit der Verbindungen; doch sind die Bleisalze ganz unlöslich, was man von den Thalliumsalzen nach den obigen Versuchen nicht behaupten kann. Da nun die Thalliumsalze noch dazu den Kaliumsalzen isomorph zu sein scheinen, so darf ich dies wohl als einen weiteren Beleg dafür angeben, dass das Thallium weder zur Gruppe der Alkalimetalle noch zur Bleigruppe gehört; denn einer der augenscheinlichsten Punkte, in denen es dem Blei verwandt schien, gesellt es durch die Isomorphie den Alkalien zu, in welche Gruppe es jedoch der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen halber ebenfalls nicht passt.

[1] Nach *Sénarmont* (Ann. chim. phys. (3) 33, 413) krystallisirt das normale Kaliumchromat zuweilen in hexagonalen Tafeln.

Thalliverbindungen.

Das zur Darstellung von Thallisalzen erforderliche Oxydhydrat stellt man zweckmäfsig folgendermafsen dar: Man löst das Metall in verdünnter Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit kaltem Wasser und setzt einen Überschuss von Chlorwasserstoffsäure hinzu. Das hierdurch gefällte Chlorür wird nicht gewaschen, da man dadurch beträchtliche Verluste erleiden würde und zwar nicht nur wegen der Löslichkeit des Chlorürs, sondern es bildet sich beim Lösen des Metalls in Salpetersäure immer eine beträchtliche Menge von Oxydnitrat, welches durch Chlorwasserstoffsäure nicht ausgefällt wird. Man setzt nun zu dem in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlage Bromwasser bis zur vollständigen Auflösung desselben und bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Brom gelb gefärbt ist, alsdann fällt man das in Lösung befindliche Gemisch von Thallichlorid und Thallibromid unter Vermeidung von Wärme mit Natronlauge. Der Niederschlag lässt sich durch Decantiren leicht auswaschen. Man filtrirt ihn ab und bewahrt ihn am besten in noch feuchtem Zustande auf. So dargestellt ist der Niederschlag infolge des überschüssigen Broms völlig frei von Oxydul, er löst sich leicht in kalten, verdünnten Säuren. Bewirkt man jedoch die Fällung heiss, so löst er sich nur in Salzsäure, nicht in heisser Salpetersäure, verdünnter heisser Schwefelsäure und Essigsäure.

Thallioxalat $TlH(C_2O_4)_2 + 3H_2O$: Nach *Willm* und *Carstanjen* fällt Oxalsäure aus den Lösungen der Thallisalze weisses, schweres, krystallinisches Oxalsäuresalz. — In einer schwefelsauren oder salpetersauren Lösung von Thallioxydhydrat entsteht durch Oxalsäure und Ammoniumoxalat ein schwerer krystallinischer Niederschlag, welcher im Übermafse beider Fällungsmittel unlöslich ist. Derselbe ist in Wasser so schwer löslich, dass er selbst in stark verdünnten Lösungen entsteht, welche natürlich viel freie Säure enthalten müssen, damit sich kein Hydroxyd ab-

scheidet. Heisses Wasser löst den Niederschlag nach kurzem Kochen vollständig auf; die Lösung enthält nur Oxydulsalz. In verdünnter Salzsäure löst er sich augenblicklich, indem er theilweise reducirt wird. Von Chlorammonium wird er leicht gelöst. Bei Gegenwart von Chloriden und freier Salzsäure entsteht der Niederschlag nicht. Infolgedessen wird selbst eine neutrale Lösung von Thallichlorid nicht durch Ammoniumoxalat getrübt. In Essigsäure ist der Niederschlag unlöslich, beim Kochen wird er reducirt. Ebenso ist er unlöslich in kalter verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure. Aus heissen Lösungen fällt er wegen sofortiger Reduction nicht aus. Wässrige schweflige Säure reducirt ihn momentan. Alkalien scheiden Oxydhydrat ab.

Der mit kaltem Wasser gewaschene und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Niederschlag wurde zur Analyse in verdünnter Essigsäure unter Erwärmen gelöst. Nach Zusatz von Natriumsulfit behufs völliger Reduction wurde das Thallium als Jodür ausgefällt.

0,4110 gr Substanz gaben 0,3040 gr TlJ oder
0,2094 gr Tl_2O_3 = 50,95 pCt.,
0,4026 gr Substanz gaben 0,2980 gr TlJ oder
0,2053 gr Tl_2O_3 = 51,0 pCt.

Für $TlH(C_2O_4)_2 + 3H_2O$ berechnen sich 52,3 pCt. Tl_2O_3.[1] Das Salz ist also ein saures Salz.

Ammoniumthallisulfat $(NH_4)_2SO_4$, $Tl_2(SO_4)_3$: Wie oben erwähnt, ist es mir nicht gelungen, ein Doppelsalz mit 24 Molekülen Wasser zu erhalten, es resultirte in jedem Falle das wasserfreie Salz $(NH_4)_2SO_4$, $Tl_2(SO_4)_3$ oder $NH_4Tl(SO_4)_2$. Merkwürdig ist, dass dieses Doppelsalz dieselbe Krystallform zeigt wie die Alaune, sodass ich es anfangs für den Thalliumalaun hielt, bis die Analyse zeigte, dass es wasserfrei war.

[1] Die Differenz von 1,3 Prozent rührt zum Theil daher, dass das Salz noch etwas Wasser enthielt; es musste nämlich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, da es sich beim Erwärmen zersetzt.

Thalliumoxydhydrat wurde nebst der erforderlichen Menge Ammoniumsulfat in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Während des Eindampfens schieden sich kleine glänzende Krystalle ab, welche von der noch heissen Mutterlauge getrennt wurden. Unter dem Mikroskope erwies sich das Salz als aus Würfeln mit Octaederabstumpfung bestehend. Die Mutterlauge gestand nach dem Erkalten auf 30—40° zu einem Magma von tafelartigen Krystallen, welche wohl Thallisulfat waren, jedoch Krystalle des Doppelsalzes eingeschlossen hielten. Erwärmt man den Krystallbrei, so lösen sich die Täfelchen in der Mutterlauge auf und die Krystalle des Doppelsalzes bleiben zurück. Zur Reinigung wurde das Salz in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst und wieder auf dem Wasserbade eingedampft. Hierdurch schieden sich wieder Krystalle ab, welche jedoch nicht aus Würfeloctaedern, sondern aus wohlausgebildeten Octaedern bestanden; sie waren übrigens, wie ich gleich bemerken will, ebenso zusammengesetzt, wie die erste Krystallisation. Die Krystalle wurden durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass auf diese Weise der Alaun nicht zu erhalten war, versuchte ich es durch Verdunstung in der Kälte. Es wurden Thalliumoxydhydrat und Ammoniumsulfat in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung über concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume verdunstet. Nach einigen Tagen hatten sich reichlich kleine Krystalle abgeschieden; dieselben waren Würfel ohne Andeutung von Octaederabstumpfung. Die Analyse zeigte, dass sie genau so zusammengesetzt waren wie das in der Wärme krystallisirte Salz.

Die Verbindung zersetzt sich mit Wasser sofort unter Abscheidung von Oxydhydrat. In verdünnter Schwefelsäure söst sich das Salz unzersetzt; aus dieser Lösung wurden beim Eindampfen fast immer Octaeder erhalten.

Zur Analyse wurde das Salz in verdünnter Schwefel-

säure gelöst, mittels Natriumsulfit reducirt, die freie Säure durch Natronlauge abgestumpft und nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Jodkalium gefällt. Die Analysen sind von verschiedenen Darstellungen.

Berechnet für $NH_4Tl(SO_4)_2$		Gefunden:						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Tl_2O_3	55,07	53,73	54,23	54,36	—	—	52,68	53,22
$(NH_4)_2O$	6,28	—	—	—	—	—	—	—
SO_3	38,65	—	—	—	38,70	38,40	—	—

Die Doppelsalze des Thallisulfats mit Kalium- und Natriumsulfat sind ganz analog zusammengesetzt.[1]

Das Verhalten der Thalliumoxydsalze gegen Oxalsäure lässt sich sehr gut dem des Aluminiums und Indiums zur Seite stellen. Aluminiumsalze werden nicht gefällt, vom Gallium existirt keine diesbezügliche Angabe, Indium wird in concentrirter Lösung gefällt, und das Thalliumsalz ist noch schwieriger löslich, doch nicht ganz unlöslich.

Die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen findet sich beim Aluminium, Gallium und Indium in demselben Mafse wie beim Thallium. Die Chloride gehen leicht Verbindungen ein mit den Chloriden der Alkalimetalle und des Ammoniums und zwar im Verhältniss von einem zu drei Molekülen; die bekannten Doppelsalze des Thalliums krystallisiren regulär. In bezug auf den Wassergehalt sind sie nicht gleichmäfsig zusammengesetzt.

Die Alaune schmelzen bei verhältnissmäfsig niedriger Temperatur in ihrem Krystallwasser; oberhalb dieser Temperatur können sie also aus einer Lösung nicht krystallisiren. Beim gewöhnlichen Kalialaun liegt z. B. dieser Punkt bei 92,5° C. Erhitzt man die Aluminiumalaune über ihren Schmelzpunkt, so verlieren sie nach und nach Wasser, ohne ein wasserfreies Salz abzuscheiden. Überhaupt ist vom Aluminiumsulfat kein normales Doppelsalz mit den Alkalisulfaten bekannt, welches weniger als 24 Moleküle Wasser

[1] *Strecker*, Ann. Pharm. 135, 207.

enthielte; man erkennt hieraus die grosse Beständigkeit der Aluminiumalaune. Der Indiumalaun schmilzt schon bei 36° unter Abscheidung eines wasserfreien Doppelsalzes. Lässt man seine wässrige Lösung erkalten, so krystallisirt bei 36° ein Doppelsalz mit 8 Mol. Wasser.[1] Oberhalb dieser Temperatur bildet sich also der Indiumalaun nicht. Nehmen wir nun an, dass der Schmelzpunkt des Thallialauns noch weit tiefer liegt als 36°, so ist es erklärlich, dass ich beim Verdunsten einer Lösung von Thallisulfat und Ammoniumsulfat keinen Alaun, sondern ein wasserfreies Doppelsalz erhielt. Bei Winterkälte würde sich vielleicht der Alaun erhalten lassen, wenn er, wie ich oben erörtert habe, nicht allzu leicht löslich in Wasser ist, was jedoch sehr wahrscheinlich ist, und wenn ferner das wasserfreie Salz nicht so beständig und, was mir am wichtigsten erscheint, relativ schwer löslich wäre. Doppelsalze mit weniger als 24 Mol. Wasser bildet das Indium wie das Thallium; ersteres das bereits erwähnte Salz mit 8 Mol. Wasser und ein wasserfreies Salz. Die bis jetzt bekannten Doppelsalze des Thallisulfats sind alle wasserfrei.

Aus dem Verhalten der Metalle Aluminium, Gallium, Indium und Thallium gegen Reagentien, aus den Eigenschaften ihrer bisher bekannten Salze und aus den Thatsachen, die ich noch hinzufügen konnte, glaube ich die Richtigkeit der Stellung des Thalliums im periodischen Systeme bestätigen zu dürfen, wenngleich ich einen vollgültigen Beweis nicht habe erbringen können. Wenn es indessen gelänge, ein Thallidoppelsalz von der Constitution der Alaune darzustellen, so würde meiner Ansicht nach nichts mehr fehlen, um dem Thallium den Platz, den es im periodischen Systeme inne hat, zu sichern. Jedenfalls aber glaube ich zur Genüge dargethan zu haben, dass man dem Thallium eine Stelle neben den Alkalimetallen oder dem Blei anzuweisen nicht berechtigt ist. Immerhin bleibt das Thallium „das Schnabelthier unter den Metallen".

[1] *Rössler*, a. a. O.

Zur quantitativen Bestimmung des Thalliums.

Man bestimmt das Thallium gewöhnlich, indem man es als Jodür ausfällt und letzteres auf gewogenem Filter bei 110—120° trocknet und wägt. Die Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung gut übereinstimmende, aber wegen der nicht völligen Unlöslichkeit des Jodürs selbst in essigsäure- oder ammoniakhaltigem Wasser zu niedrige Resultate. Ferner erfordert diese Bestimmung viel Zeit, da das Thalliumjodür mehrere Stunden gebraucht, um sich klar abzusetzen und auch das Trocknen des Filters vor und nach dem Filtriren ziemlich langwierig ist. Es wurde deshalb versucht, das Thallium volumetrisch zu bestimmen.

Die Methode beruht auf der Reaction der Thalliumoxydsalze gegen Jodkalium. Versetzt man nämlich die Lösung eines Thallisalzes mit Jodkalium, so erhält man einen grünlich schwarzen Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von Thalliumjodür und Jod besteht:

$$Tl_2(SO_4)_3 + 6KJ = 2TlJ + 3K_2SO_4 + 4J.$$

Das ausgeschiedene Jod wird durch einen Überschuss von arseniger Säure in Jodwasserstoff übergeführt und der Überschuss derselben mit Jodlösung zurücktitrirt.

Zur Ausführung der Analyse benutze ich eine Lösung von arseniger Säure, welche annähernd $^1/_{10}$ normal ist, sowie eine gegen diese Lösung genau eingestellte, annähernd $^1/_{50}$ normale Jodlösung. Zur Herstellung der Arsenlösung wurden 4,942 gr arsenige Säure im Literkolben in überschüssigem Alkali gelöst, mit Salzsäure neutralisirt und mit einer Lösung von Natriumbicarbonat zur Marke aufgefüllt.

Die Einstellung geschah mit absolut reinem Brom, welches zu dem Zwecke in einem nach dem Füllen zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen wurde. Das Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab, dass

1 ccm der arsenigen Säure 0,004884 gr As_2O_3 enthielt.

0,004884 gr As_2O_3 entsprechen 0,0125055 gr Jod.

Nach der oben angegebenen Zersetzungsgleichung ent-

sprechen 4 Atome Jod 2 Atomen Thallium oder 506,16 gr J = 407,2 gr Tl.

Demnach zeigen 0,0125055 gr Jod 0,0100605 gr Thallium an. Es ist also

1 ccm der arsenigen Säure = 0,0100605 gr Tl.

Die Jodlösung wurde durch Verdünnen einer genau gegen die arsenige Säure eingestellten circa $^1/_{10}$ normalen Jodlösung hergestellt, sodass also 5 ccm der Jodlösung genau 1 ccm arseniger Säure entsprachen.

Um die Methode durchzuführen, ist es am zweckmäfsigsten, die betreffende Substanz als Thallisulfat in Lösung zu bringen. Hat man ein anderes Thallisalz, so setzt man mindestens so viel Schwefelsäure hinzu, als zur Bildung von Thallisulfat erforderlich ist. Unbedingt nothwendig ist dies, wenn man in der Lösung Thallichlorid, Bromid oder Jodid hat, da dieselben einerseits oft überschüssiges Halogen, anderseits aber ihrer Zersetzlichkeit halber leicht Chlorür, Bromür und Jodür enthalten können. Ist das Letztere der Fall, so setzt man nach dem Zugeben von Schwefelsäure so lange Bromwasser hinzu, bis die Flüssigkeit durch freies Brom deutlich gelb geworden ist und kocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden, also alles freie Brom entfernt ist; diese Operation dauert nur wenige Minuten. Man ist alsdann sicher, eine völlig oxydulfreie Lösung von Thallisulfat zu haben.

Enthält die Verbindung, wie es wohl meist der Fall ist, Oxydulsalz, so löst man sie in Wasser auf, setzt die zur Bildung von Thallisulfat nöthige Menge von Schwefelsäure hinzu, oxydirt mit Bromwasser und kocht das überschüssige Brom weg. Ist die Verbindung in Wasser unlöslich, so hindert das gar nicht, da auch die unlöslichen Thallosalze durch Brom sehr leicht in lösliche Thallisalze übergeführt werden.[1] Sollte bei dem Entfernen des Broms eine Trübung infolge der Ausscheidung von Thalliumoxyd-

[1] Auf diese Weise lässt sich auch Thallosulfid, welches man bei der Analyse ja oft vor sich hat, leicht in Thallisulfat überführen.

hydrat entstehen, so setzt man einige Tropfen Schwefelsäure hinzu.

Hat man auf diese Weise eine saure Lösung von Thallisulfat, so setzt man in der Kälte einen Überschuss von Jodkalium hinzu, neutralisirt die freie Säure durch Natriumbicarbonat, fügt noch einen Überschuss des Letzteren hinzu und lässt nun aus der Bürette so viel von der Arsenlösung hinzufliessen, als dem höchsten Gehalte der Substanz an Thallium entspricht. Im ersten Augenblicke tritt keine Farbenänderung ein, doch nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit sich heller zu färben. Man befördert die Zersetzung durch öfteres Umschütteln. Hat man mehrere Cubikcentimeter arseniger Säure zuviel zugesetzt, so geht die Umsetzung schnell vor sich. Jedenfalls ist nach Verlauf einer Viertelstunde, meist in weit kürzerer Zeit, der Niederschlag rein gelb. Da nun beim Zurücktitriren der Niederschlag dem genauen Erkennen der Endreaction hinderlich ist, so führt man am besten sämmtliche Operationen in einem Messkolben aus, füllt, wenn der Niederschlag die rein gelbe Farbe des Thalliumjodürs angenommen hat, zur Marke auf, mischt die Flüssigkeit, filtrirt durch ein Faltenfilter in ein trockenes Becherglas und titrirt im aliquoten Theile mit Jodlösung und Stärke zurück; es hat dies noch den Vortheil, dass man in mehreren Partien zurücktitriren kann.

Unbedingtes Erforderniss ist, nicht eher vom Niederschlage abzufiltriren, bis derselbe von grüngrau in rein gelb übergegangen ist, da man sonst zu viel Thallium findet. Der Punkt ist jedoch so leicht zu erkennen, dass man dies als eine Fehlerquelle nicht ansehen kann. Ferner kommt es vor, dass selbst bei anhaltendem Kochen zur Entfernung des Broms die Flüssigkeit noch einen gelblichen Schein zeigt. Der hierdurch entstehende Fehler ist jedoch, wie ich mich überzeugt habe, so minimal, dass ich nicht den geringsten Einfluss auf das Resultat habe nachweisen können. Natürlich ist die Methode nicht anwendbar, wenn Metalle zugegen sind, welche ebenfalls auf arsenige Säure einwirken,

sei es, dass sie reducirt werden, oder dass sie in Wasser unlösliche arsenigsaure Salze bilden. Doch lassen sich diese Metalle vorher durch Natriumcarbonat ausscheiden. Übrigens könnte man ja das Jod auch mit Natriumthiosulfat titriren.

Beleganalysen.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, ging ich vom Thallosulfat aus. Es wurde ein Präparat benutzt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt war. Zur Vergleichung der durch Titration erzielten Resultate mit denen durch Fällung als Jodür wurden zwei gewichtsanalytische Bestimmungen ausgeführt:

0,2004 gr ergaben 0,2585 gr TlJ = 0,1594 gr
oder 79,56 % Tl,
0,2996 gr lieferten 0,3860 gr TlJ = 0,2381 gr
oder 79,47 % Tl.
Im Mittel also 79,52 %.

Zur volumetrischen Bestimmung wurde die Substanz im 500 ccm Kolben wie oben angegeben behandelt und in 200 ccm des Filtrates zurücktitrit, nachdem in 100 ccm die ungefähr nöthige Menge Jodlösung ermittelt worden.

1. 0,2047 gr Substanz mit 23,0 ccm As_2O_3.
   Zum Zurücktitriren verbraucht 13,4 ccm Jod.
   $23{,}0 - \frac{13{,}4}{2} = 16{,}3$ ccm As_2O_3.
   $16{,}3$ ccm $As_2O_3 = 16{,}3 \times 0{,}0100605 = 0{,}1640$ gr Tl.
   Gefunden 0,1640 gr = 80,12 % Tl.
2. 0,1996 gr Tl_2SO_4 mit 22,0 ccm As_2O_3.
   Zum Zurücktitriren verbraucht 12,2 ccm Jod.
   $22{,}0 - \frac{12{,}2}{2} = 15{,}9$ ccm As_2O_3.
   $15{,}9$ ccm $As_2O_3 = 15{,}9 \times 0{,}0100605 = 0{,}1600$ gr Tl.
   Gefunden 0,1600 gr = 80,14 % Tl.
3. 0,2045 gr mit 23,5 ccm As_2O_3.
   Zum Zurücktitriren waren erforderlich 14,4 ccm Jod.
   $23{,}5 - \frac{14{,}4}{2} = 16{,}3$ ccm As_2O_3.
   $16{,}3$ ccm $As_2O_3 = 16{,}3 \times 0{,}0100605 = 0{,}164$ gr Tl.
   Gefunden 0,1640 gr = 80,20 % Tl.

4. 0,3513 gr mit 35,0 ccm As_2O_3.
   Zurücktitrirt mit 14,0 ccm Jod.
   $35{,}0 - \frac{14{,}0}{2} = 28{,}0$ cm $As_2O_3 = 0{,}2817$ gr Tl.
   Gefunden 0,2817 gr = 80,31 % Tl.
5. 0,3545 gr mit 36,0 ccm As_2O_3.
   Zum Zurücktitriren verbraucht 15,4 ccm Jod.
   $36{,}0 - \frac{15{,}4}{2} = 28{,}3$ ccm $As_2O_3 = 0{,}2847$ gr Tl.
   Gefunden 0,2847 gr = 80,31 % Tl.
6. 0,5023 gr mit 50,0 ccm As_2O_3.
   Zum Zurücktitriren verbraucht 20,0 ccm Jod.
   $50{,}0 - \frac{20{,}0}{2} = 40{,}0$ ccm $As_2O_3 = 0{,}40242$ gr Tl.
   Gefunden 0,40242 gr = 80,11 % Tl.

Bei der Bestimmung als Jodür erhält man, wie schon erwähnt, zu niedrige Resultate. Nach dieser Methode habe ich im Durchschnitt 79,52 % Tl gefunden, während der Durchschnitt der durch Titration erhaltenen Zahlen 80,18 ist, also 0,66 % höher. Der Thalliumgehalt meines Präparates ist nicht sicher festzustellen; sicher enthält das angewandte Salz mehr als durch Gewichtsanalyse gefunden wurde; demnach wären die nach der neuen Methode gefundenen Zahlen entweder auch noch zu niedrig, oder zu hoch. Im ersteren Falle wären also die Resultate besser, im letzteren mindestens ebenso gut als die durch Gewichtsanalyse erhaltenen.

Ich glaube deshalb diese Methode der gewichtsanalytischen vorziehen zu dürfen, zumal da sie sich in circa 40 Minuten bequem ausführen lässt.

Zusammenstellung der Resultate:

Berechnet für reines Tl_2SO_4	Gewichtsanalytisch gefunden: I.	II.
81,12	79,56.	79,47.

Volumetrisch gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
80,12.	80,14.	80,20.	80,31.	80,31.	80,11.